云 南 植 物 研 究 7(1): 97—102, 1985
Acta Botanica Yunnanica

滇产与粤产山柰精油化学成分的研究

丁靖垲 丁立生 陈泗英

(中国科学院昆明植物研究所)

摘要 应用气相色谱/质谱/计算机联用并结合制备衍生物的方法，分别对滇产和粤产山柰(*Kaempferia galanga* L.)进行了研究，共鉴定了桂皮酸乙酯、对甲氧基桂皮酸乙酯、龙脑等31个化学成分。除滇产山柰含油量低于粤产山柰外，其精油的化学成分基本相同，只是各化学成分的含量略有不同。

关键词 山柰；对甲氧基桂皮酸乙酯

山柰为蘘荷科山柰属植物山柰（*Kaempferia galanga* L.）的根茎。据我国药典记载其药用功能为行气、温中、止痛。用于胸脘胀满、腹中冷痛的治疗。在食品中用于调味。主要产地为广东、广西、云南及台湾等省。该种植物前人曾有过报道[1、2、3]，他们发现其根茎精油的主要化学成分是对甲氧基桂皮酸乙酯 p-methoxy-ethyl-cinnamate，桂皮酸乙酯 ethyl-cinnamate，龙脑 borneol，莰烯 camphene，蒈烯-3 Δ^3-carene，对甲氧基苏合香烯 p-methoxy-styrene 等。国内迄今未见报道，为此我们对滇产和粤产山柰精油的化学成分进行了分析和对比。除前人已报道过的化学成分外，我们还多鉴定了二十余个化学成分。从研究结果看，滇产山柰含油量较低，但它们的化学成分基本是相同的，只是各成分的相对含量有些差别。

实 验 部 份

滇产山柰购自云南省屏边县，粤产山柰购自广东药材公司。将样品用水蒸气蒸馏，所得精油经反复冷冻，得到固体结晶和液状精油两部份，固体结晶重结晶后经鉴定为对甲氧基桂皮酸乙酯（见表１），液状精油的大部份用分馏和柱层析的方法分离后，对主要的精油成分通过制备衍生物的方法进行了证明（见表２）。另一部份液状精油用气相色谱/质谱联用技术进行各成分的分离和鉴定，结果见表３。

气相色谱/质谱联用分析仪为美国 Finnigan -4510 GC/MS/DS 仪，数据处理使用 INCOS 系统，各分离组分首先通过 NIH/EPA/MSDC 计算机谱库（美国国家标准局 NBB LIBRARY 谱库）进行检索并参考文献[4、5]对各个色谱峰加以确定，共鉴定出31个化学成分。用面积归一化法通过总离子流图（见图１）计算其百分含量。

本文于1984年７月17日收到。

本工作承省药检所所长曾育麟同志大力支持，特此致谢。

气相色谱/质谱分析条件 色谱柱为SE-54(30 m×0.25 mm)石英毛细管柱（美国J&W公司），程序升温80—200°C（5°/min），汽化温度230°C，载气He，柱前压6 psi，分流比10：1，进样量0.1μl。质谱分析离子源为EI源，电子能量为70eV。

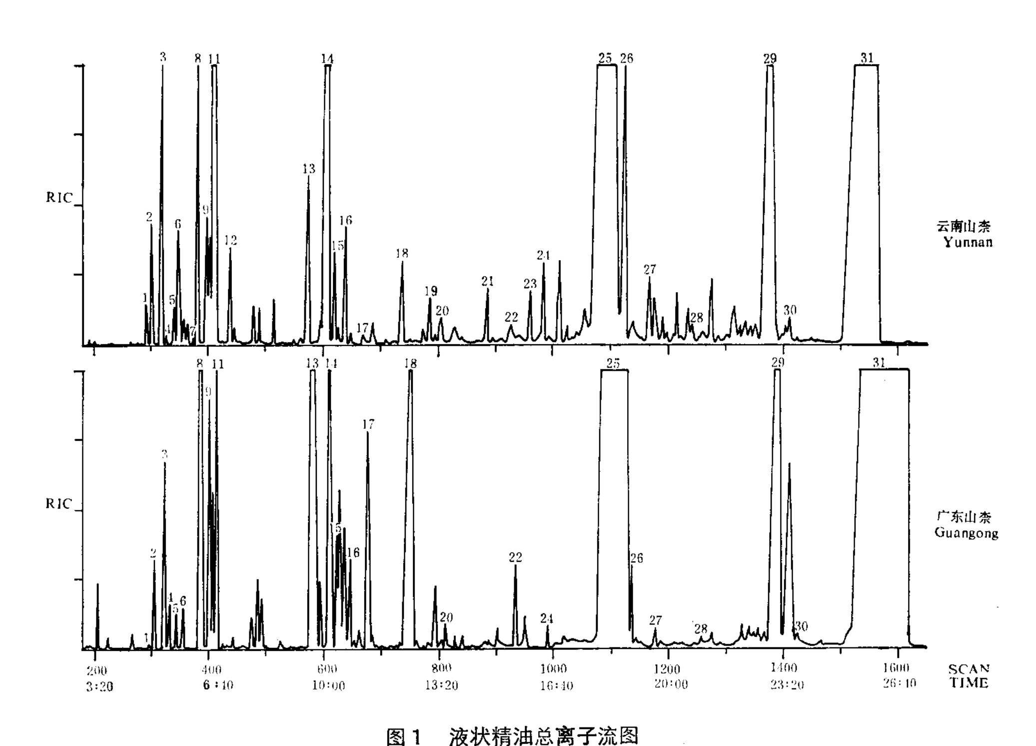


图1 液状精油总离子流图

Fig. 1 Diagram of total ion current of the essential oil of *Kaempferia galanga*

表1 滇产山柰与粤产山柰含油量及对甲氧基桂皮酸乙酯的析出量

Table 1 The content of oil and p-methoxy-ethyl-cinnamate collected at Yunnan and Guangdong

样品名称 samples	样品量 weight (g)	总出油量 total content of oil (g)	含油量 Content of oil (%)	对甲氧基桂皮酸乙酯 p-methoxy-ethyl-cinnamate (g)
云南山柰 Yunnan	23,000	188	0.8	113
广东山柰 Guangdong	14,000	370	2.6	250

表 2　山柰精油中用制备衍生物方法鉴定的主要化学成分

Table 2　The derivative preparation of important chemical constituents from the essential oil of *Kaempferia galanga*

化学成分 constituents	衍　生　物 derivatives	熔　　点（℃） melting point
α-蒎烯 α-pinene	亚硝酰氯 nitrosochloride	110—113
莰　　烯 camphene	Bertram-Walbaum 反应，生成异龙脑，再 转制成苯胺基甲酸乙酯 phenylurethane	138—139
柠檬烯 limonene	四溴化物 tetrabromide	104—105
1,8-桉叶素 1,8-cineole	间苯二酚加成物 resorcinol addition product	87—88
龙　　脑 borneol	苯胺基甲酸乙酯 phenylurethane	138—139
茴香醛 anisaldehyde	1.缩胺基脲 semicarbazone	208—210
	2.　2,4-二硝基苯腙 2,4-dinitrophenylhydrazone	253—255
桂皮酸乙酯 ethyl-cinnamate	1.皂化得桂皮酸 cinnamic acid	135—136
	2.皂化，蒸出挥发物，用 Beckmann试剂氧化得 2,4-二硝基苯腙 2,4-dinitrophenylhydrazone	155—157
对甲氧基桂皮酸乙酯 p-methoxy-ethyl-cinnamate	1.皂化得对甲氧基桂皮酸 p-methoxy-cinnamic acid	171—172
	2.再用回收的酸与乙醇酯化，又得对甲氧基桂皮酸乙酯 p-methoxy-ethyl-cinnamate	48—50

1）化学工作完成于1965年。

2）所有衍生物均与已知纯样品测混合熔点不下降。所有衍生物均做碳氢元素分析，与计算值相符，结果从略。

Notes　1）The chemical works were finished in 1965.

2）The mixture melting point and elemental analysis of derivation were identical with authentic samples. These results are omitted.

表3 山柰精油分析结果

Table 3 GC/MS/DS analytical data of the essential oil of *Kaempferia galanga*

峰号 Peak No.	化合物 Compounds	分子量 M. W.	含量（%）Content 云南山柰 Yunnan	广东山柰 Guangdong	八个最强的质谱峰 m/e of the eight most abundant peaks							
1	α-侧柏烯 α-thujene	136	0.15	0.01	93	91	136	77	79	67	121	92
2	α-蒎烯 α-pinene	136	0.48	0.21	43	92	91	77	79	121	136	105
3	莰烯 camphene	136	1.33	0.51	93	121	79	67	107	92	77	136
4	苯甲醛 benzaldehyde	106	0.06	0.14	77	106	105	51	78	45	52	57
5	香桧烯 sabinene	136	0.18		93	41	77	91	79	136	69	94
6	β-蒎烯 β-pinene	136	0.59	0.12	93	69	79	77	91	67	121	136
7	α-水芹烯 α-phellandrene	136	0.04		93	91	77	92	136	79	95	65
8	蒈烯-3 △^{3}-carene	136	1.31	4.02	93	91	79	77	121	136	80	105
9	对聚伞花素 p-cymene	134	0.89	0.78	119	134	91	117	120	77	65	105
10	柠檬烯 limonene	136	0.57	0.46	68	93	67	79	53	121	107	136
11	1,8-桉叶素 1,8-cineole	154	8.27	0.76	81	71	84	108	154	111	69	55
12	β-水芹烯 β-phellandrene	136	0.40		93	91	77	79	136	121	105	65
13	对甲氧基苏合香烯 p-methoxy-styrene	134	1.06	3.92	134	91	119	65	63	51	77	89
14	龙脑 borneol	154	6.92	2.02	95	110	55	67	69	93	139	136
15	松油-4-醇 terpin-4-ol	154	0.50	0.37	71	111	93	55	86	154	77	69
16	α-松油醇 α-terpineol	154	0,61	0,33	59	93	121	136	81	67	55	92

17	优葛缕酮 eucarvone	150	0.08	0.82	107	91	79	54	150	77	65	93
18	茴香醛 anisaldehyde	136	0.55	3.09	135	134	77	63	92	107	65	51
19	乙酸龙脑酯 bornyl acetate	196	0.28		95	93	136	121	56	69	67	80
20	百里香酚 thymol	150	0.19	0.10	135	91	150	93	77	121	79	107
21	α-松油醇乙酸酯 α-terpinyl acetate	196	0.29		93	121	136	59	67	79	95	54
22	顺式-桂酸乙酯 cis-ethyl-cinnamate	176	0.23	0.32	131	77	103	52	176	135	71	104
23	β-榄香烯 β-elemene	204	0.32		81	67	93	68	54	79	56	107
24	δ-芹子烯 δ-selinene	204	0.51	0.08	204	189	105	119	91	161	133	147
25	反式-桂酸乙酯 trans-ethyl-cinnamate	176	31.95	35.33	131	103	176	77	51	147	148	104
26	十五碳烷 pentadecane	212	2.89	0.25	57	71	85	55	56	99	113	212
27	γ-荜澄茄烯 γ-cadinene	204	0.38	0.09	161	91	105	79	119	93	77	204
28	十六碳烷 hexadecane	226	0.13	0.07	57	71	85	56	69	99	97	113
29	顺式-对甲氧基桂酸乙酯 cis-p-methoxy-ethyl-cinnamate	206	7.62	5.30	161	206	134	133	89	77	63	118
30	十七碳烷 heptadecane	240	0.17	0.11	57	71	85	55	56	99	69	113
31	反式-对甲氧基桂酸乙酯 trans-p-methoxy-ethyl-cinnamate	206	25.16	35.06	161	206	134	133	89	77	63	118

参 考 文 献

〔1〕 中尾万三，沚江忠三，1924：山柰的成分研究、药学杂志（日），513；913。
〔2〕 Sanjiva Rao, B. and J. L. Simonsen, 1926:Constituents of some Indian essential oils. XIX. Essential oil from the rhizomes of "*Kaempferia galanga*". *J. Indian Inst. Sci.*, 9A, 133—9.
〔3〕 Le Tung Chau et al., 1979: Principal chemical compound from the root of *Keapmferia galanga* Lin. *Duoc. Hoc.*, (5); 9—11.
〔4〕 Yukawa, Y., S. Ito, 1973: Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds. Hirokawa Publishing Company, Inc. Tokyo.
〔5〕 Heller, S. R., G. W. A. Milne, 1978: EPT/NIH Mass spectral DataBBase. Vol. 1—2, U. S. Government Printing Office, Washington.

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE ESSENTIAL OIL OF KAEMPFERIA GALANGA

Ding Jingkai, Ding Lisheng and Chen Siying

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

Abstract The yields of the essential oil were acquired with 0.8% and 2.6% respectively by steamdistillating of the roots of *Kaempferia galanga* L. collected at Yunnan and Guangdong.

The essential oils were analysed by combination of chromatography, derivative preparation and GC/MS/DS. As a result, 31 constituents were identified as the following: α-thujene α-pinene, camphene, benzaldehyde, sabinene, β-pinene, α-phellandrene, Δ^3-carene, p-cymene, limonene, 1,8-cineole, β-phellandrene, p-methoxy-styrene, borneol, terpin-4-ol, α-terpineol, eucarvone, anisaldehyde, bornyl acetate, thymol, α-terpinyl acetata, cis-ethyl-cinnamate, β-elemene, δ-selinene, trans-ethyl-cinnamate, pentadecane, γ-cadinene, hexadecane, cis-p-methoxy-ethyl-cinnamate, heptadecane, trans-p-methoxy-ethyl-cinnamate.

Key words *Kaempferia galanga*; p-methoxy-ethyl-cinnamate